

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Chung-Kun CHO et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: February 12, 2004

Examiner:

For: NEGATIVE ELECTRODE FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND
RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY COMPRISING SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s)
herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No(s). 2003-33819

Filed: May 27, 2003

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

Date: February 12, 2004

By: 

Michael D. Stein
Registration No. 37,240

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0033819
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 05월 27일
Date of Application MAY 27, 2003

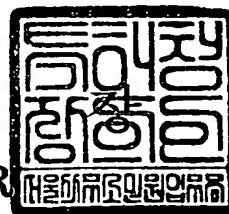
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 10 월 22 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.05.27
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 음극 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지
【발명의 영문명칭】	NEGATIVE ACTIVE MATERAIL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041982-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	황덕철
【성명의 영문표기】	HWANG, DUCK CHUL
【주민등록번호】	701104-1173110
【우편번호】	442-725
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 벽적골 주공아파트 838동 1802호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	황승식
【성명의 영문표기】	HWANG, SEUNG SIK
【주민등록번호】	700102-1341911
【우편번호】	463-020
【주소】	경기도 성남시 분당구 수내동 양지마을 한양아파트 510동 1305호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조중근
【성명의 영문표기】	CHO, CHUNG KUN

【주민등록번호】	681028-1052219
【우편번호】	441-340
【주소】	경기도 수원시 권선구 구운동 엘디코오롱아파트 101동 1003호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상목
【성명의 영문표기】	LEE, SANG MOCK
【주민등록번호】	630124-1683412
【우편번호】	442-470
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 삼성아파트 439동 804호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	5 면 5,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	41 항 1,421,000 원
【합계】	1,455,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 음극은 고분자 필름 층; 상기 고분자 필름 층에 형성된 고분자 필름 보호 층; 상기 고분자 필름 보호 층에 형성된 금속 층; 및 상기 금속 층에 형성된 음극 활물질 층을 포함한다. 상기 음극은 고분자 필름 보호층을 더욱 포함함으로써 고분자 필름을 보호하기 위해서 두께 3,000Å 이상의 금속 층 두께를 1,000Å으로 크게 감소시킬 수 있어 공정 속도를 증가시킬 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

음극, 실리콘, 이차전지

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 음극 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지{NEGATIVE ACTIVE MATERAIL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 리튬 살퍼 전지용 음극의 음극 활물질 층의 표면을 나타낸 사진.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 리튬 설퍼 전지용 음극의 전류 집전체 층의 뒷면을 나타낸 사진.

도 4는 비교예 1에 따라 제조된 리튬 설퍼 전지용 음극의 음극 활물질 층의 표면을 나타낸 사진.

도 5는 비교예 1에 따라 제조된 리튬 설퍼 전지용 음극의 전류 집전체 층의 뒷면을 나타낸 사진.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<6> [산업상 이용 분야]

- <7> 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 향상된 전지 수명을 나타내는 리튬 이차 전지용 음극 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.
- <8> [종래 기술]
- <9> 휴대 전자기기의 발전으로 가볍고 고용량 전지에 대한 요구가 갈수록 증가하고 있다. 이러한 요구를 만족시키는 이차 전지로 리튬 설퍼 전지와 리튬 이온 전지가 있다.
- <10> 이중에서, 상기 리튬 설퍼 전지는 리튬 이온 전지에 비해 고용량을 낼 수 있어 차세대 전지로 연구되고 있다.
- <11> 리튬 설퍼 전지는 양극 활물질로 황-황 결합(Sulfur-Sulfur bond)을 가지는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지이다. 환원 반응시(방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장 및 생성한다.
- <12> 리튬 금속은 가볍고 에너지 밀도가 우수하여 리튬 설퍼 전지에서 음극 활물질로 널리 사용되고 있다. 이러한 리튬 금속은 금속 자체가 전류 집전체 역할을 할 수 있어서 그대로 사용할 수도 있으나, 금속이 증착된 고분자 전류 집전체를 사용하는 것이 수명 면에서 우수한 장점이 있다. 상기 금속이 증착된 고분자 전류 집전체로는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리올레핀 및 폴리이미드 등을 사용한다. 증착 금속으로는 주로 구리가 사

용되며, 증착 금속은 리튬 금속과 고분자 필름이 반응하여 고분자 필름을 검게 변색시키거나 변형을 일으켜, 필름 특성을 매우 열화시키는 문제점을 방지하는 역할을 한다. 상기 금속은 대략 3000?? 정도의 두께로 증착하며, 주로 사용되는 구리의 녹는 점이 높아서 매우 고온에서 장시간 증착하게 된다. 그러나 이와 같이 장시간 증착 공정을 실시하는 경우 고분자 필름에 좋지 않은 영향을 미치게 되고 또한 필름의 편평한 형상을 유지하기 어렵게 된다. 아울러, 상기 증착 금속에 미세한 구멍들 사이로 리튬 금속 이온이 이동하게 되어 결국 고분자 필름과 리튬 금속간의 반응을 효과적으로 억제하기 어렵고 이로 인하여 전지의 사이클 수명 특성이 저하되는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <13> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 고분자 필름과 음극 활물질간의 반응을 효과적으로 억제할 수 있는 리튬 이차 전지용 음극을 제공하는 것이다.
- <14> 본 발명의 다른 목적은 전류 집전체의 고분자 필름을 보호하는 금속층의 두께가 얇게 형성하는 것이 가능하여 고분자 필름의 물성에 악영향을 미치지 않는 리튬 이차 전지용 음극을 제공하는 것이다.
- <15> 본 발명의 또 다른 목적은 상술한 물성을 갖는 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

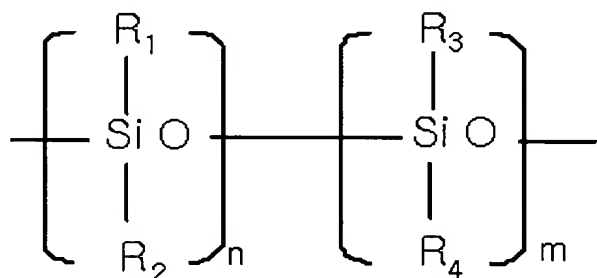
- <16> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 고분자 필름 층; 상기 고분자 필름 층에 형성된 고분자 필름 보호 층; 상기 고분자 필름 보호 층에 형성된 금속 층; 및 상기 금속 층에 형성된 음극 활물질 층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.
- <17> 본 발명은 또한 상기 음극; 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- <18> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <19> 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극에 관한 것으로, 음극 제조시 고온 및 음극 활물질 층의 높은 반응성으로 인하여 전류 집전체가 손상되는 문제를 개선하기 위하여, 전류 집전체인 고분자 필름의 보호막을 형성시켜 음극 활물질과 전류 집전체가 높은 온도에서 반응하여 손상되는 것을 방지할 수 있다. 이러한 본 발명의 음극은 도 1에 나타낸 것과 같이, 고분자 필름 층(1), 이 고분자 필름 층(1)에 형성된 고분자 필름 보호 층(3), 이 고분자 필름 보호 층(3)에 형성된 금속 층(5) 및 이 금속 층에 형성된 음극 활물질 층(7)을 포함한다.
- <20> 상기 고분자 필름 보호층(3)이 고분자 필름 층(1)과 금속 층(5) 사이에 형성되어 있어 고분자 필름에 잔존할 수 있는 미반응 모노머와 음극 활물질이 금속 층에 존재하는 구멍(hole)을 통해서 반응하는 것을 방지할 수 있다. 즉, 고분자 필름 층(1)과 음극 활물질의 반응을 금속 층(5)만 존재하는 경우보다 효과적으로 방지할 수 있다. 또한 금속 층(5)의 두께를 감소시킬 수 있어 금속 층(5)을 증착하는 고온 및 고진공 공정 시간을 감소시킬 수 있어 상기 고분자 필름이 편평한 필름 상태가 아니라 주글거리는 형상으로 변형되는 것을 방지할 수 있다.

<21> 상기 고분자 필름 보호 층은 0.01 내지 10 μm 의 두께가 바람직하며, 0.02 내지 7.5 μm 의 두께가 보다 바람직하고, 0.03 내지 5 μm 의 두께가 가장 바람직하다. 상기 고분자 필름 보호 층(3)의 두께가 0.01 μm 보다 얇을 경우에는 고분자 필름 층을 완전하게 막을 수 없어서 고분자 필름 층에 잔존하는 미반응 모노머와 음극 활물질의 반응을 완전하게 억제할 수는 없다. 또한 상기 고분자 필름 보호 층(3)의 두께가 10 μm 보다 두꺼울 경우에는 상대적으로 음극 활물질 층이 작아져서 에너지 밀도가 감소되는 문제점이 있다.

<22> 상기 고분자 필름 보호 층(3)은 충전 밀도가 높게 치밀하게 형성될 수 있고, 금속층 형성 공정, 특히 고온 및 고진공시 안정한 물질이면 어떠한 것도 포함할 수 있으나, 그 대표적인 예로 실리콘 함유 화합물, 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리올레핀, 폴리디엔, 폴리플루오로카본, 이들의 혼합물 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함할 수 있다. 이 중에서 실리콘 함유 화합물이 가장 바람직하다. 실리콘 함유 화합물은 하기 화학식 1로 표현된다.

<23> [화학식 1]

<24>



<25> (상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 C_1 내지 C_{18} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 사이클로 알킬, 알켄일, 아릴, 아랄킬, 할로젠화 알킬, 할로젠화 아릴, 할로젠화 아릴킬, 페닐, 머캅탄, 메타아크릴레이트, 아크릴레이트, 에폭시 또는 비닐 에테르이고,

- <26> n 및 m은 서로 상이하거나 동일할 수 있으며, 1 내지 100,000의 정수이다)
- <27> 상기 실리콘 함유 화합물인 실리콘 수지는 열경화성 수지로서, 경화 반응 방식에 따라 축합형과 부가형으로 나눌 수 있는데, 열가소성이 아니기 때문에 고온에서 녹거나 흘러내리는 문제가 없다. 또한 건조 공정, 즉 경화 후에는 Si-O-Si 결합이 생겨 열에 보다 안정적인 구조를 나타낸다. 경화 온도는 높을수록 짧은 시간에 경화시킬 수 있으나 고분자 필름이 변형되지 않는 온도를 고려하여야 한다.
- <28> 상기 고분자 필름 층에 고분자 필름 보호층을 형성하는 방법은 나이프 코팅(knife coating), 직접 롤 코팅(direct roll coating), 역 롤 코팅(reverse roll coating), 그라비어 롤 코팅(gravure roll coating), 갭 코팅(gap coating) 또는 스프레이 코팅(spray coating), 슬롯 다이 코팅(slot die coating) 등의 코팅 방법으로 코팅한 후 건조, 예를 들어 열풍 건조하여 형성할 수 있다. 이 중에서, 슬롯 다이 코팅 또는 그라비어 롤 코팅 방식이 보호 층을 박막으로 형성할 수 있어 가장 바람직하다. 이와 같이, 고분자 필름 보호층을 코팅 공정으로 고분자 필름에 형성시켜 사용할 수도 있고, 고분자 필름 보호층이 고분자 필름에 형성되어 시판되는 것을 사용할 수도 있다.
- <29> 상기 고분자 필름은 음극 활물질을 지지할 수 있고, 전지 반응에 참여하지 않는 고분자로 형성된 것을 사용할 수 있다. 이러한 고분자의 대표적인 예로는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리염화비닐, 에틸렌 비닐 알콜 및 에틸렌 비닐 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 상기 고분자 필름의 두께는 1 내지 200 μm 가 바람직하고, 2 내지 100 μm 가 보다 바람직하고, 3 내지 50 μm 가 가장 바람직하다. 상기 고분자 필름의 두께가 1 μm 보다 얇을 경우에는 취급이 어렵고, 200 μm 보다 두꺼울 경우에는 극판 제조시 극판을 길게 만들어 롤에 감아 보관하는데, 롤에 감을

때 상대적으로 장력이 크게 작용하여 감기 어려워 바람직하지 않다. 상기 고분자 필름 보호층(3)에 형성된 금속 층(5)은 상기 고분자 필름 층(1)이 음극 활물질 층(7)과 직접적으로 접촉하는 것을 방지하는 역할을 하는 층으로써, 1 내지 10,000nm의 두께를 갖는 것이 바람직하고, 5 내지 5,000nm의 두께를 갖는 것이 보다 바람직하며, 10 내지 1,000nm의 두께를 갖는 것이 가장 바람직하다. 상기 금속 층(5)의 두께가 1nm보다 얇을 경우에는 상기 고분자 필름 층(1)이 음극 활물질 층(7)과의 분리 역할이 미미하며, 상기 금속 층(5)의 두께가 10,000nm보다 두꺼울 경우에는 상대적으로 음극 활물질 층의 두께가 얇아져서 에너지 밀도가 감소되는 문제가 있다.

<30> 상기 금속 층(3)은 Ni, Ti, Cu, Ag, Au, Pt, Fe, Co, Cr, W 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 포함하거나 또는 리튬과 합금을 형성하는 금속, 예를 들어 Al, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 포함할 수 있다. 상기 금속 층(3)에는 음극 활물질 층(7)이 형성되어 있다. 상기 음극 활물질 층의 두께는 1 내지 100 μ m가 바람직하고, 2 내지 80 μ m가 더욱 바람직하며, 3 내지 50 μ m가 가장 바람직하다. 상기 음극 활물질 층의 두께가 1 μ m보다 얇을 경우에는 음극 활물질의 양이 너무 작아 전지 용량이 너무 작게 되며, 100 μ m보다 두꺼울 경우에는 에너지 밀도가 감소되는 문제점이 있다.

<31> 상기 음극 활물질 층(5)은 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함한다.

<32> 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질의 대표적인 예로는 산화 주석(SnO₂), 실리콘(Si) 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 리튬 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다. 본 발명의 음극을 포함하는 리튬 이차 전지는

양극 및 전해액을 포함한다. 상기 양극은 양극 활물질로 황 원소(elemental sulfur, S₈), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 황 계열 화합물은 Li₂S_n(n≥1), 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머((C₂S_x)_n: x= 2.5 내지 50, n≥2)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 또한 이외에도 리튬 이온을 가역적으로 흡장 및 탈리할 수 있는 리티에이티드 금속 산화물을 양극 활물질로 사용할 수도 있다. 즉, 리튬 이차 전지에서의 양극 화합물은 모두 사용가능함이 당해 분야에 종사하는 사람들에게 널리 이해될 수 있다.

<33> 상기 전해액으로는 전해염과 유기 용매를 포함하는 것을 사용할 수 있다.

<34> 상기 유기 용매로는 단일 용매를 사용할 수도 있고 2이상의 혼합 유기용매를 사용할 수도 있다. 2이상의 혼합 유기 용매를 사용하는 경우 약한 극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호용매 그룹 중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

<35> 약한 극성 용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 비환형 카보네이트 중에서 황 원소를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 작은 용매로 정의되고, 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설폭사이드 화합물, 락톤 화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설페이트 화합물, 설파이트 화합물 중에서 리튬 폴리설파이드를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 큰 용매로 정의되며, 리튬 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 헤테로 고리 화합물과 같은 리튬금속에 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름을 형성하는 충방전 사이클 효율(cycle efficiency)이 50% 이상인 용매로 정의된다.

- <36> 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디글라임, 테트라글라임 등이 있다.
- <37> 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide), 감마-부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설포란, 디메틸 아세트아마이드, 디메틸 설폭사이드, 디메틸 설페이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 디메틸 설파이트, 또는 에틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있다.
- <38> 리튬 보호용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로퓨란, 에틸렌 옥사이드, 디옥솔란, 3,5-디메틸 이속사졸, 2,5-디메틸 퓨란, 퓨란, 2-메틸 퓨란, 1,4-옥산, 4-메틸디옥솔란 등이 있다.
- <39> 상기 전해염인 리튬염으로는 리튬 트리플루오로메탄설포나이드(lithium trifluoromethanesulfonimide), 리튬 트리플레이트(lithium triflate), 리튬 퍼클로레이트(lithium perchlorate), LiPF_6 , LiBF_4 또는 테트라알킬암모늄, 예를 들어 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트, 또는 상온에서 액상인 염, 예를 들어 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스-(퍼플루오로에틸 설포닐) 이미드와 같은 이미다졸리움 염 등을 하나 이상 사용할 수 있다.
- <40> 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <41> (실시예 1)

- <42> 두께 25 μ m의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 실리콘 수지 조성물(상품명 Syl-off 7900 22.5 중량%, Syl-off 7922 2.5 중량% 및 순수 75 중량%가 포함된 조성물, 다우코닝사)을 메이어바 코팅 방식에 따라 코팅한 후, 180℃에서 2분동안 건조시켜 실리콘 수지층 두께가 약 0.3 μ m되게 하였다. 실리콘 수지가 코팅된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름위에 1,500Å 구리를 증착한 후, 그 위에 리튬을 1 μ m 증착하여 음극을 제조하였다.
- <43> 고온에서 증착 리튬과 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름와의 반응 차단 효과를 관찰하기 위해 얻어진 실시예 1의 음극을 100℃에서 3시간 동안 진공 하에서 방치한 후, 육안으로 리튬 증착면과 그 뒷면을 관찰한 사진을 도 2 및 3에 각각 나타내었다. 도 2 및 3에 각각 나타낸 것과 같이, 증착 리튬면과 그 반대면 모두 방치 후 변색이 없었다. 즉 실리콘 수지층이 증착 리튬과 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름과의 반응을 차단해주었음을 알 수 있다. 100℃에서 3시간 동안 진공하에서 방치하는 이유는 실제 리튬증착공정에서는 고진공하에서 대량의 리튬을 증착하기 때문에 소형증착기에 비해 고열에 장시간 노출되므로 이를 모사하기 위함이다.
- <44> (실시예 2)
- <45> 실리콘 수지로 처리된 두께 25 μ m의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 1,000Å 구리를 증착한 것 이외에는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다. 증착 리튬면과 그 반대면 모두 방치 후 변색이 없었다.
- <46> (비교예 1)
- <47> 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(25 μ m)을 기재로 사용하여 1500Å 구리를 증착한 후, 그 위에 리튬을 1 μ m 증착하여 음극을 제조하였다.

<48> 고온에서 증착 리튬과 폴리에틸렌 테레프탈레이트와의 반응성을 관찰하기 위해 제조된 음극을 100℃에서 3시간 동안 진공 하에서 방치한 후, 육안으로 리튬 증착면과 폴리에틸렌 테레프탈레이트 뒷면을 관찰한 사진을 도 4 및 5에 각각 나타내었다. 도 3에서 보듯이 증착 리튬면이 국지적으로 붉게 변색되었으며, 증착 반대면(도 4)은 검은색을 띄어 리튬과 폴리에틸렌 테레프탈레이트가 반응하였음을 나타내고 있다. 즉 1,500Å 두께의 구리를 뚫고 리튬과 고분자가 반응하여 리튬이 손상됨을 알 수 있다.

<49> (비교예 2)

<50> 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 2,000Å 구리를 증착한 것 이외에는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

<51> (비교예 3)

<52> 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 3,000Å 구리를 증착한 것 이외에는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

<53> 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 3의 음극을 100℃에서 3시간 동안 진공 하에서 방치한 후, 육안으로 리튬 증착면과 그 뒷면을 관찰하여 변색 정도를 측정한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<54> 【표 1】

고온, 진공 하에서의 증착 리튬과 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름과의 반응성

		변색 정도*	
		증착 리튬면	증착 반대면
비교예 1	PET(25 μ m)/Cu(1,500Å)/Li(1 μ m)	×	×
비교예 2	PET(25 μ m)/Cu(2,000Å)/Li(1 μ m)	○	△
비교예 3	PET(25 μ m)/Cu(3,000Å)/Li(1 μ m)	◎	○
실시예 1	PET(25 μ m)/실리콘(0.3 μ m), Cu(1,500Å)/Li(1 μ m)	◎	◎
실시예 2	PET(25 μ m)/실리콘(0.3 μ m), Cu(1,500Å)/Li(1 μ m)	◎	◎

<55> * 변색 정도: 변색 심함(X), 약간 변색(△), 상태 양호(○), 상태 우수(◎)

<56> 상기 표 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1 내지 2의 음극은 증착 리튬면이나 폴리에틸렌 테레프탈레이트 층의 뒷면 모두 변색이 되지 않았으나, 일반적인 두께의 Cu 층이 형성된 비교예 3의 경우에는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 층의 뒷면이 변색되었으며, 일반적인 두께보다 얇게 Cu 층을 형성시킨 비교예 1 및 2의 경우에는 증착 리튬면과 폴리에틸렌 테레프탈레이트 층 뒷면 모두 변색되었음을 알 수 있다.

<57> 상기 실시예 1과 비교예 1의 음극을 이용하여 통상의 방법으로 파우치 타입의 리튬 황 전지를 제조하였다. 양극으로는 원소 황(elemental sulfur, S₈) 60 중량%, 탄소 도전재 20 중량% 및 폴리비닐피롤리돈 바인더 20 중량%를 이소프로필 알콜에서 잘 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하고 이 슬러리를 탄소-코팅된 Al 전류 집전체에 코팅하고 상온에서 2시간 이상 건조한 후, 다시 50℃에서 12시간 이상 건조하여 제조한 것을 사용하였다. 제조된 전지에서 양극의 크기는 25mm*50mm로 하였으며, 이 전지는 기존의 코인셀보다 면적이 큰 셀로서 면적이 작은 셀에서 생길 수 있는 편차를 줄인 신뢰성 있는 평가용 셀이다. 전해액으로는 1M LiN(SO₂CF₃)₂이 용해된 디메톡시에탄/1,3-디옥솔란(80/20 부피비)을 사용하였다.

<58> 제조된 전지를 0.2C 충전, 0.5C 방전하여 용량 및 수명을 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<59> 【표 2】

	1회 용량(mAh/g)	20회 용량(mAh/g)	20회 수명(%)
비교예 1	830	736	88.7
실시예 1	834	826	99.0

<60> 상기 표 2에 나타낸 것과 같이, 증착 리튬면과 증착 반대면이 깨끗한 실시예 1의 음극을 사용한 전지는 증착리튬면과 증착 반대면이 변색된 비교예 1의 음극을 사용한 전지와 용량은 비슷하나 수명이 매우 우수함을 보여주었다.

【발명의 효과】

<61> 본 발명의 음극은 고분자 필름 보호층을 더욱 포함함으로써 고분자 필름을 보호하기 위해서 두께 3,000Å 이상의 금속 층 두께를 1,000Å으로 크게 감소시킬 수 있어 공정 속도를 증가시킬 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

고분자 필름 층;

상기 고분자 필름 층에 형성된 고분자 필름 보호 층;

상기 고분자 필름 보호 층에 형성된 금속 층; 및

상기 금속 층에 형성된 음극 활물질 층

을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 고분자 필름 보호 층은 0.01 내지 10 μm 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 고분자 필름 보호 층은 0.02 내지 7.5 μm 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 고분자 필름 보호 층은 0.03 내지 5 μm 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

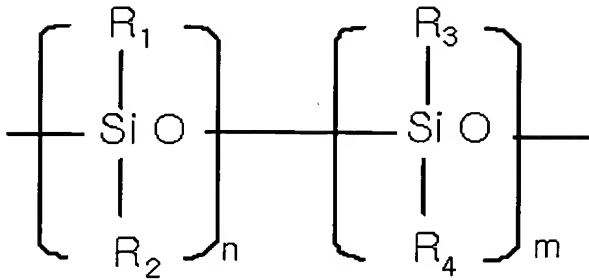
【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 고분자 필름 보호 층은 실리콘 함유 화합물, 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리올레핀, 폴리디엔, 폴리플루오로카본, 이들의 혼합물 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 실리콘 함유 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 C₁ 내지 C₁₈의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 사이클로 알킬, 알켄일, 아릴, 아랄킬, 할로겐화 알킬, 할로겐화 아릴, 할로겐화 아릴킬, 페닐, 머캅탄, 메타아크릴레이트, 아크릴레이트, 에폭시 또는 비닐 에테르이고, n 및 m은 서로 상이하거나 동일할 수 있으며, 1 내지 100,000의 정수이다)

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 고분자 필름은 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리염화비닐, 에틸렌 비닐 알콜 및 에틸렌 비닐 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서, 상기 고분자 필름은 1 내지 200 μ m의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서, 상기 고분자 필름은 2 내지 100 μm 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 고분자 필름은 3 내지 50 μm 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서, 상기 금속 층은 1 내지 10,000nm의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서, 상기 금속 층은 5 내지 5,000nm의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 13】

제 12 항에 있어서, 상기 금속 층은 10 내지 1,000nm의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 14】

제 1 항에 있어서, 상기 금속 층은 Ni, Ti, Cu, Ag, Au, Pt, Fe, Co, Cr, W 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 15】

제 1 항에 있어서, 상기 금속 층은 리튬과 합금을 형성하는 금속을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 16】

제 15 항에 있어서, 상기 금속은 Al, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In 및 Zn 으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 17】

제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질 층은 1 내지 100 μ m의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 18】

제 17 항에 있어서, 상기 음극 활물질 층은 2 내지 80 μ m의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 19】

제 18 항에 있어서, 상기 음극 활물질 층은 3 내지 50 μ m의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 20】

제 1 항에 있어서, 상기 음극은 리튬 설퍼 전지용 음극인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 21】

고분자 필름 층; 상기 고분자 필름 층에 형성된 고분자 필름 보호 층; 상기 고분자 필름 보호 층에 형성된 금속 층; 및 상기 금속 층에 형성된 음극 활물질 층을 포함하는 음극;

양극 활물질을 포함하는 양극; 및

전해액

을 포함하는 리튬 이차 전지.

【청구항 22】

제 21 항에 있어서, 상기 고분자 필름 보호 층은 0.01 내지 10 μm 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 23】

제 22 항에 있어서, 상기 고분자 필름 보호 층은 0.02 내지 7.5 μm 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 24】

제 23 항에 있어서, 상기 고분자 필름 보호 층은 0.03 내지 5 μm 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

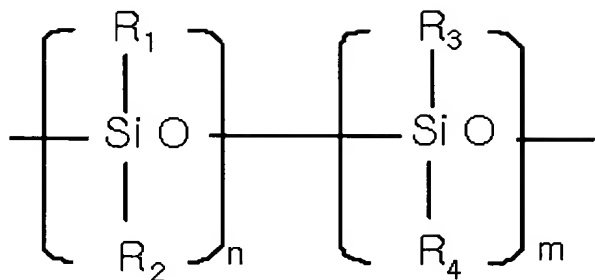
【청구항 25】

제 21 항에 있어서, 상기 고분자 필름 보호 층은 실리콘 함유 화합물, 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리올레핀, 폴리디엔, 폴리플루오로카본, 이들의 혼합물 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 26】

제 25 항에 있어서, 상기 실리콘 함유 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 것인 리튬 이차 전지.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 C_1 내지 C_{18} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 사이클로 알킬, 알켄일, 아릴, 아랄킬, 할로겐화 알킬, 할로겐화 아릴, 할로겐화 아릴킬, 페닐, 머캅탄, 메타아크릴레이트, 아크릴레이트, 에폭시 또는 비닐 에테르이고,

n 및 m 은 서로 상이하거나 동일할 수 있으며, 1 내지 100,000의 정수이다)

【청구항 27】

제 21 항에 있어서, 상기 고분자 필름은 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리염화비닐, 에틸렌 비닐 알콜 및 에틸렌 비닐 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 28】

제 21 항에 있어서, 상기 고분자 필름은 1 내지 $200\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 29】

제 28 항에 있어서, 상기 고분자 필름은 2 내지 $100\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 30】

제 29 항에 있어서, 상기 고분자 필름은 3 내지 $50\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 31】

제 21 항에 있어서, 상기 금속 층은 1 내지 $10,000\text{nm}$ 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 32】

제 31 항에 있어서, 상기 금속 층은 5 내지 $5,000\text{nm}$ 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 33】

제 32 항에 있어서, 상기 금속 층은 10 내지 $1,000\text{nm}$ 의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 34】

제 21 항에 있어서, 상기 금속 층은 Ni, Ti, Cu, Ag, Au, Pt, Fe, Co, Cr, W 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 35】

제 21 항에 있어서, 상기 금속 층은 리튬과 합금을 형성하는 금속을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 36】

제 35 항에 있어서, 상기 금속은 Al, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In 및 Zn
으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 37】

제 21 항에 있어서, 상기 음극 활물질 층은 1 내지 100 μ m의 두께를 갖는 것인 리튬 이차
전지.

【청구항 38】

제 37 항에 있어서, 상기 음극 활물질 층은 2 내지 80 μ m의 두께를 갖는 것인 리튬 이차
전지.

【청구항 39】

제 38 항에 있어서, 상기 음극 활물질 층은 3 내지 50 μ m의 두께를 갖는 것인 리튬 이차
전지.

【청구항 40】

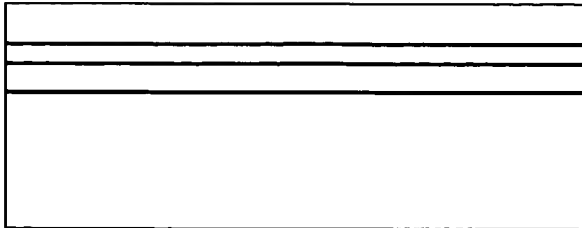
제 21 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 황 원소(S₈), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물
로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 41】

제 21 항에 있어서, 상기 전지는 리튬 설퍼 전지인 리튬 이차 전지.

【도면】

【도 1】



— 7
— 5
— 3
— 1

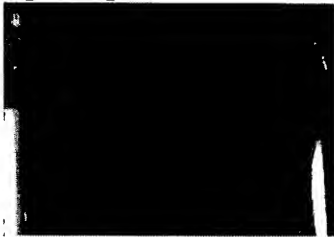
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

